

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-251274

(43)Date of publication of application : 09.10.1990

(51)Int.Cl. B05D 1/36
B05D 5/00
B05D 7/14
B05D 7/24
C09D163/00
C09D163/00
C09D183/00

(21)Application number : 01-072800

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1989

(72)Inventor : KASARI AKIRA
ISOZAKI OSAMU
NAKAI NOBORU

(54) FILM FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the acid resistance and finish apparent of a top coat film by forming a top coat composite-layer film constituted of a colored top coat film, the first clear film and the second clear film based on a base resin having a specific composition and a curing agent to a surface to be painted.

CONSTITUTION: The second crosslinkable and curable clear paint is prepared by compounding a resin, which has a hydroxyl group and/or hydrolysable group directly bonded to a silicon atom and an epoxy group therein, or a resin mixture, which consists of a resin having a hydroxyl group and/or hydrolyzable group directly bonded to a silicon atom and a resin having an epoxy group, with a curing agent. A top coat composite-layer film constituted of a film composed of colored top coat, a clear film composed of the first clear paint and a clear film composed of the aforementioned second clear paint is formed to a surface to be coated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平2-251274

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)10月9日

B 05 D 1/36
5/00
7/14
7/24

3 0 2

B 6122-4F
K 6122-4F
L 8720-4F
U 8720-4F
Y 8720-4F
PHZ 8416-4J
PJK 8416-4J
6609-4JC 09 D 163/00
183/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全34頁)

⑭発明の名称 塗膜形成法

⑯特 願 平1-72800

⑰出 願 平1(1989)3月24日

⑱発明者 加 佐 利 章 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑲発明者 磯 崎 理 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑳発明者 中 井 昇 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

㉑出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

塗膜形成法

2. 特許請求の範囲

着色上塗り塗膜、クリアー塗膜(第1)及びクリアー塗膜(第2)からなる上塗り複層塗膜において、該クリアー塗膜(第2)が、基体樹脂と硬化剤とを主成分とし、かつ該基体樹脂が珪素原子に直接結合した水酸基及び/又は加水分解性基とエポキシ基とを同一樹脂中に有する樹脂①、又は珪素原子に直接結合した水酸基及び/又は加水分解性基を有する樹脂②-1と、エポキシ基を有する樹脂②-2とを混合してなる混合樹脂③である架橋硬化性塗料に基いて形成することを特徴とする塗膜形成法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規な塗膜形成方法、更に詳しくは特に仕上り外観が優れ、かつ酸性雨等の耐環境汚染性に優れた塗膜を与える方法に関する。

従来の技術及びその問題点

塗装外観の向上を目的として、トップコートとして顔料を含まないクリアー塗料を最上層塗面に塗装することが特に自動車車体外板の塗装方法として普及している。その場合、生産性の面から顔料を含んだ塗料(ベースコート)を塗装して次いで該クリアー塗料を塗装した後、ベースコートとクリアーコートの両塗膜を一度に焼付硬化せしめるのが通常である。これを業界では2コート1ベイク(以下2C1Bという)方式と呼んでいる。2C1B方式の塗装仕上げ方法は、顔料を含んだ塗料の1回塗装仕上げより仕上がり外観は優れているが、最近の市場の要求は更に一層の仕上がり外観向上を求めている。

特に最近社会問題化している酸性雨等によって2C1B方式の塗膜表面が劣化しやすく、該方式で塗装した自動車外板の外観低下の原因の1つになっており、トップクリアーの耐酸性向上の要求は非常に強いものがある。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、2C1B方式による塗膜の耐光性、機械的性質などを損なうことなく、塗装仕上り外観と耐酸性の飛躍的向上を実現することを目的として鋭意研究を行なった。その結果、上記クリアー塗面にさらに特定組成のクリアー塗料を塗装することによって、上記目的を達成できることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は、着色上塗り塗膜、クリアー塗膜(第1)及びクリアー塗膜(第2)からなる上塗り複層塗膜において、該クリアー塗膜(第2)が、基体樹脂と硬化剤とを主成分とし、かつ該基体樹脂が珪素原子に直接結合した水酸基及び/又は加水分解性基とエポキシ基とを同一樹脂中に有する樹脂⑤、又は珪素原子に直接結合した水酸基及び/又は加水分解性基を有する樹脂⑤-1と、エポキシ基を有する樹脂⑤-2とを混合してなる混合樹脂⑤である架橋硬化性塗料に基いて形成することの特徴とする塗膜形成法に関する。

本発明者らは、当初、クリアー塗膜(第2)の耐酸性を改良するため、従来のアクリル樹脂・ア

ミノ樹脂系のアクリル樹脂のT_g点(ガラス転移温度)、分子量、スチレン量などを変動させることによってある程度の効果は認められたが、試験条件、特に温度、酸濃度等の変動によりこれらは従来のものと有意差なくすべて著しい劣化を生じる場合が認められた。又、実際の自動車がおかれる状況は、様々なケースが考えられる為上記の改良では根本的な解決には至っていなかった。

そこで、さらに酸性雨等による劣化が、アミノ樹脂のNに直接結合したメチロール基とアクリル樹脂の水酸基との反応によって生じるエーテル結合が非常に加水分解を受け易い事が基本的な原因であると推定し、加水分解に対してより強い結合点による架橋方式について研究を行なった。

現在、その1つにウレタン結合による架橋方式のポリイソシアネート樹脂と水酸基含有樹脂とを塗装直前に混合して用いる2液型ウレタン塗料が挙げられるが、イソシアネートの毒性、2液混合による工程が煩雑である等の問題をかかえている。

そこで、本発明者らは、上述の種々の状況を考慮し、更に研究を進め、珪素原子に直接結合した水酸基及び/又は加水分解性基とエポキシ基との反応による架橋結合が耐酸性にすぐれており、しかも塗膜の仕上がり外観も向上させることを見出した。

次に、本発明の方法について具体的に説明する。

着色上塗り塗膜：

本発明において、該着色上塗り塗膜には着色顔料および(または)メタリック顔料を含有する着色上塗り塗料(いわゆる、ソリッドカラー塗料又はメタリック塗料)によって形成される塗膜が含まれる。該塗料としては、自動車外板などの塗装に使用されている例えば仕上がり外観(鮮映性、平滑性、光沢等)、耐候性(光沢保持性、保色性、耐白亜化性等)、耐薬品性、耐水性、耐湿性、硬化性等に優れた塗膜を形成し得るそれ自体既知のプラスチック用乃至金属用塗料が使用されているメタリック塗料やソリッドカラー塗料があ

げられ、具体的にはアミノ-アクリル系樹脂、アミノ-アルキド系樹脂、アミノ-ポリエステル系樹脂等をビヒクル主成分とする塗料等を例示できる。これらの塗料の形態は、特に制限されず、有機溶剤型、非水分散液型、水溶(分散)液型、粉体型、ハイソリッド型等任意の形態のものが使用できる。該塗料に含有されるべき顔料としては、アルミニウム粉末、マイカ粉、有機系着色顔料、無機系着色顔料、チタン白、体質顔料等が挙げられる。

クリアー塗料(第1)：

上記着色塗膜面に形成する透明塗膜であって、着色顔料やメタリック顔料を殆どもしくは全く含まないクリアー塗料(1)の塗装によって形成できる。クリアー塗料(1)としては、従来公知の2C1B塗装方式用のクリアー塗料組成物を用いることができる。例えば特開昭53-126040号、特開昭53-149063号、特開昭52-71540号、特開昭54-73835号等に記述のクリアー塗料組成物を用

いることができる。

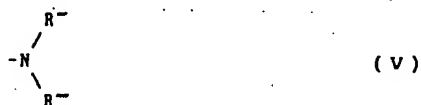
基本的な組成は、例えばスチレンを0～30重量%含む水酸基含有アクリル樹脂またはオイルフリーポリエステルと架橋剤としてアミノ樹脂を併用する塗料組成物である。

クリヤー塗膜(第1)の性質としては、後記グリヤー塗膜(第2)との付着性がよいことが望ましい。そのためクリヤー塗料(1)の調製に用いる樹脂(おもにアクリル樹脂またはポリエステル樹脂)の水酸基価を約100～250mgKOH/g程度好ましくは120～200mgKOH/gにしておくことが望ましい。

この塗料は、有機溶液型、非水分散液型、ハイソリッド型、水分散液型および水溶液型などで適用できる。

クリヤー塗膜(第2)：

上記クリヤー塗膜(第1)の塗面に形成する透明塗膜であって、着色顔料やメタリック顔料を全くもしくは殆ど含有しないクリヤー塗料2を塗装することによって形成できる。



式中R⁺はC₁～₄のアルキル基、R⁻～R⁻は同一もしくは異なってC₁～₄のアルキル基、アリール基、アラールキル基を示す。

一般式において、「C₁～₄のアルキル基」としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、isoプロピル、n-ブチル、isoブチル、secブチル、tertブチル、n-ペンチル、isoペンチル、n-オクチル、isoオクチル等を挙げることができる。「アリール基」としては、例えばフェニル、トリル、キシリル等を挙げることができる。また「アラールキル基」としては、例えばベン

本発明の特徴の1つとして、このクリヤー塗料2の基体樹脂が、珪素原子に直接結合した水酸基及び／又は加水分解性基とエポキシ基とを同一樹脂中に有する樹脂⑥、又は珪素原子に直接結合した水酸基及び／又は加水分解性基を有する樹脂⑥-1と、エポキシ基を有する樹脂⑥-2とを混合してなる混合樹脂⑥のいずれかであるところにあり、該樹脂⑥および混合樹脂⑥について以下に説明する。

樹脂⑥および樹脂⑥-1において、珪素原子に直接結合した加水分解性基は水又は湿気により加水分解してシラノール基を生成する基である。該基としては、例えば下記一般式で表わされるものを挙げるができる。



ジル、フェネチル等を挙げることができる。

また、上記した珪素原子に結合した加水分解性基以外にも加水分解性基として>Si-H基を挙げることができる。

樹脂(a)、(b-1)において、水酸基および(または)加水分解性官能基(以下、「シラン基」と略することがある)としては、貯蔵安定性、硬化性等の観点から上記一般式(I)及び(II)で表わされるシラン基が好適である。

次に、上記基体樹脂について説明する。

樹脂骨格中にエポキシ基及びシラン基を導入する方法としては下記の方法を挙げることができる。

(1) 官能基を有する樹脂(A)と、該官能基と相補的に反応する官能基とエポキシ基とを有する化合物(B)及び樹脂(A)の官能基と相補的に反応する官能基とシラン基とを有する化合物(C)を反応させて得られる反応物(D)、(以下「(1)樹脂組成物」という)。

(2) 官能基を有する樹脂(E)と、該官能基

と相補的に反応する官能基とエポキシ基とを有する化合物 (B) との反応物 (F) 及び官能基を有する樹脂 (G) に該官能基と相補的に反応する官能基とシラン基とを有する化合物 (C) との反応物 (H) の混合物 (I)、(以下「(2) 樹脂組成物」という。)

(3) エポキシ基含有重合性不飽和単量体 (J)、シラン基含有重合性不飽和単量体 (K) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体 (M) を単量体成分とする共重合体 (L)、(以下「(3) 樹脂組成物」という。)

(4) 前記単量体 (J) の単独重合体 (N) もしくはこのものとその他の重合性不飽和単量体 (M) との共重合体 (N) と、前記単量体 (K) の単独重合体 (P) もしくはこのものとその他の重合性不飽和単量体 (M) との共重合体 (P) の混合物 (以下「(4) 樹脂組成物」という。)

(5) 官能基を有する重合性不飽和単量体 (Q) と前記エポキシ基含有重合性不飽和単量体

(J) とを必須成分とする共重合体 (R) と、単量体 (Q) に寄因する官能基と相補的に反応する官能基とシラン基とを有する化合物 (S) との反応物 (T)、(以下「(5) 樹脂組成物」という。)

(6) 官能基を有する重合性不飽和単量体 (U) と前記シラン基含有重合性不飽和単量体 (K) とを必須成分とする共重合体 (V) と、該単量体 (U) に寄因する官能基と相補的に反応する官能基とエポキシ基とを有する化合物 (W) との反応物 (X)、(以下「(6) 樹脂組成物」という。)

(7) 前記単独重合体 (N) 又は共重合体 (N) と前記反応物 (H) との混合物 (Y)、(以下「(7) 樹脂組成物」という。)

(8) 前記単独重合体 (P) 又は共重合体 (P) と前記反応物 (F) との混合物 (Z)、(以下「(8) 樹脂組成物」という。)

前記 (1) ~ (8) の樹脂組成物において、相補的に反応する基とはお互に反応することができ

る基であって、例えば下記の表から適宜選択できる。

第 1 表

樹脂及び単量体		化 合 物	
種 類	官 能 基	種 類	官 能 基
樹 脂 (A)	水酸基 (1)	化合物 (B)	水酸基 (1)
	カルボキシル基 (2)		シラン基 (3)
	シラン基 (3)		エポキシ基 (4)
	イソシアネート基 (5)		イソシアネート基 (5)
	水酸基 (1)	化合物 (C)	水酸基 (1)
	カルボキシル基 (2)		カルボキシル基 (2)
	シラン基 (3)		シラン基 (3)
	エポキシ基 (4)		エポキシ基 (4)
	イソシアネート基 (5)		イソシアネート基 (5)
	メルカプト基 (6)		メルカプト基 (6)
	アミノ基 (NH ₂ , NH ₃) 基 (7)		アミノ (NH ₂ , NH ₃) 基 (7)
			不飽和基 (8)

第 1 表

樹脂及び単量体		化 合 物	
種 類	官 能 基	種 類	官 能 基
樹 脂 (E)	樹脂(A) と同じ基	化合物(B)	前記と同じ基
樹 脂 (G)	樹脂(A) と同じ基	化合物(C)	前記と同じ基
単量体 (Q)	水酸基 (1)	化合物(S)	水酸基 (1)
	エポキシ基 (4)		カルボキシル基 (2)
	イソシアネート基 (5)		シラン基 (3)
			イソシアネート基 (5)
単量体 (U)	水酸基 (1)		メルカプト基 (6)
	カルボキシル基 (2)		アミノ基 (NH, NH ₂) (7)
	シラン基 (3)	化合物(W)	水酸基 (1)
	イソシアネート基 (5)		シラン基 (3)
	アミノ基 (NH, NH ₂) (7)		エポキシ基 (4)
			イソシアネート基 (5)
			不飽和基 (8)

(1)/(5)、(2)/(4)、(2)/(5)、(3)/(1)、
(5)/(1)、(6)/(4)、(6)/(5)、(6)/(8)、
(7)/(4)、(7)/(5)、(7)/(8) 等。

(1) 樹脂組成物

樹脂(A)は前記官能基を有するものであれば特に制限なしに従来のものから適宜選択して使用できる。具体的には、例えばビニル樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂等の樹脂を挙げることができる。

樹脂(A)は、1分子中に、化合物(B)及び化合物(C)の官能基と反応する官能基を、平均2個以上有するものであるが、樹脂中の官能基は同一であっても、またお互に異なってもかまわない。

樹脂(A)中の官能基が同一の場合には、例えば平均2個以上の水酸基を有する樹脂(A)を、イソシアネート基(5)を有する化合物(B)及びイソシアネート基(5)を有する化合物(C)と反応させるか、もしくは、平均2個以上のイソ

相補的に反応する基は、前記表から適宜選択して組合わせることができるが、好適には次の組合わせを挙げることができる。

樹脂(A)/化合物(B)〔又は樹脂(E)/化合物(B)〕の官能基の組合わせ

(1)/(5)、(2)/(4)、(3)/(3)、(5)/(1)等。

樹脂(A)/化合物(C)〔又は樹脂(G)/化合物(C)〕の官能基の組合わせ

(1)/(5)、(2)/(3)、(2)/(4)、(2)/(5)、

(3)/(3)、(4)/(2)、(4)/(6)、(4)/(7)、

(5)/(1)、(5)/(2)、(5)/(6)、(5)/(7)、

(6)/(4)、(6)/(8)、(7)/(4)、(7)/(8)、

(7)/(5)等。

単量体(Q)/化合物(S)の官能基の組合わせ

(1)/(5)、(4)/(2)、(4)/(6)、(4)/(7)、

(5)/(1)、(5)/(2)、(5)/(3)、(5)/(6)、

(5)/(7)等。

単量体(U)/化合物(W)の官能基の組合わせ

シアネート基(5)を有する樹脂(A)を、水酸基(1)を有する化合物(B)及びイソシアネート(5)を有する化合物(C)と反応させることができる。

また、樹脂(A)中の官能基が異なる場合には、例えばそれぞれ平均1個以上の水酸基(1)とカルボキシル基(2)を有する樹脂(A)を、イソシアネート基(5)を有する化合物(C)及びエポキシ(4)を有する化合物(B)と反応させることができる。

樹脂(A)中の官能基と反応する化合物(B)中の官能基が化合物(B)の有するエポキシ基と同一であってもさしつかえない。また、同様に樹脂(A)中の官能基と反応する化合物(C)中の官能基が化合物(C)の有するシラン基と同一であってもさしつかえない。

樹脂(A)として、例えば水酸基、カルボキシル基、イソシアネート基、シラン基、エポキシ基等の官能基を有するものについて説明する。

〔水酸基含有樹脂〕

以下①～⑥のものを挙げるができる。

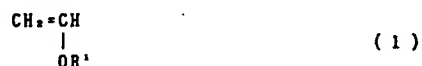
①水酸基含有ビニル系樹脂

下記水酸基含有重合性不飽和単量体 (a) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体 (b) を単量体成分とする重合体。

水酸基含有重合性不飽和単量体 (a)

下記一般式 (1) ～ (4) で表わされる化合物を挙げるができる。

一般式 (1)



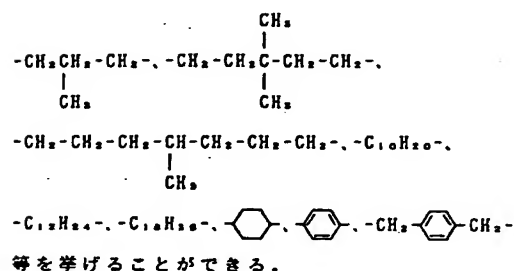
式中、R' は水素原子又はヒドロキシアルキル基を示す。

一般式 (2)



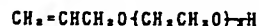
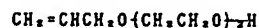
式中、R' は前記と同じ意味を有する。

一般式 (3)



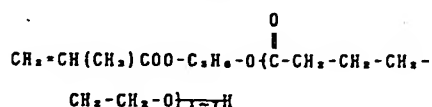
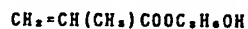
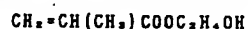
等を挙げることができる。

一般式 (2) の単量体成分としては、例えば

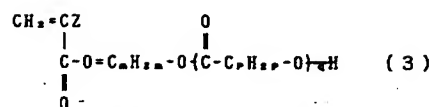


等を挙げるができる。

一般式 (3) の単量体成分としては、例えば

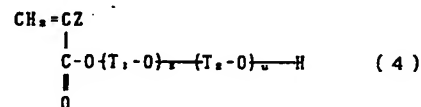


等を挙げることができる。



式中、Z は水素原子、メチル基を示し、m は 2 ～ 8 の整数、P は 2 ～ 18 の整数、q は 0 ～ 7 の整数を示す。

一般式 (4)

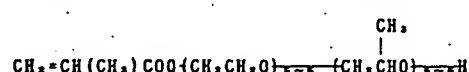
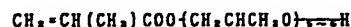


式中、Z は前記と同様の意味を有し、T₁、及び T₂ は同一もしくは異なって C₁₋₁₀ の 2 価の炭化水素基を示し、S 及び U はそれぞれ 0 ～ 10 の整数、ただし S と U の和は 1 ～ 10 である。

一般式 (1) 及び (2) における「ヒドロキシアルキル基」は C₁₋₁₀ の個のものである。具体的には、例えば -C₂H₄OH、-C₃H₆OH、-C₄H₈OH 等を挙げるができる。

一般式 (4) における C₁₋₁₀ の 2 価炭化水素基としては、例えば -CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、

一般式 (4) の単量体成分としては、例えば、



等を挙げることができる。

更に、上記以外にも前記一般式 (1) ～ (4) で表わされる水酸基含有不飽和単量体と ε カプロラクトン、γ バレロラクトン等のラクトン類との付加物等が使用できる。

その他の重合性不飽和単量体 (b)

下記 (b-1) ～ (b-6) のものを挙げることができる。

(b-1) オレフィン系化合物：例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン、クロロブレン等。

(b-2) ビニルエーテル及びアリルエーテル：例えばエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、イソヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、4-メチル-1-ペンチルビニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエーテル類、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類、フェニルビニルエーテル、o-, m-, p-トリビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類、ベンジルビニルエーテル、フェネチルビニルエーテル等のアラルキルビニルエーテル類等。

(b-3) ビニルエステル及びプロベニルエステル：例えば酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、イソカプロン酸ビニル、ビバリック酸ビニル、カプリン酸ビニル等のビニルエステル及び酢酸イソプロベ

ニルプロピオン酸イソプロベニル等のプロベニルエステル等。

(b-4) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル：例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~1.8のアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2~1.8のアルコキシアルキルエステル等。

(b-5) ビニル芳香族化合物：例えば、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p

ークロルスチレン等。

(b-6) その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

②水酸基含有フッ素樹脂

水酸基含有重合性不飽和単量体(a)、含フッ素系重合性不飽和単量体(c)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(b)を単量体成分とする重合体。

含フッ素系重合性不飽和単量体(c)

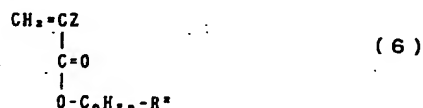
下記一般式(5)及び(6)で表わされる化合物を挙げることができる。

一般式(5)



式中、Xは同一もしくは異なってH、Cl、Br、F、アルキル基又はハロアルキル基を示す。ただし、式中に少なくとも1個のFを含有する。

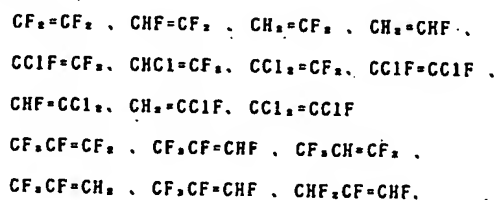
一般式(6)



式中、Zは前記と同様の意味を有し、R^{*}はフルオロアルキル基を示し、nは1~10の整数を示す。

一般式(5)における「アルキル基」はC_{1~8}個好ましくはC_{1~4}個のものである。具体的には、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル基等を挙げることができる。また「ハロアルキル基」はC_{1~8}個好ましくはC_{1~4}個のものである。具体的には例えばCF₃、CHF₂、CH₂F、ClCH₂、CH₂Cl、CFCF₂、(CF₃)₂CF₂、(CF₃)₃CF₂、CF₃CH₂、CF₃CHF₂、CF₃Br、CH₂Br等を挙げることができる。

一般式(5)で表わされる単量体としては、例えば



$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CH}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CCl}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}(\text{Cl})$ 、 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CCl}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CF}=\text{CFC}(\text{Cl})$ 、
 $\text{CFC}(\text{Cl})\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CCl}=\text{CClF}$ 、 $\text{CF}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、
 $\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、
 $\text{CFC}(\text{Cl})\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CHCl}$ 、
 $\text{CF}_2\text{CCl}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CCl}_2$ 、
 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CCl}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CCl}_2\text{CF}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2\text{BrCH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CBr}=\text{CHBr}$ 、 $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CBr}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2\text{BrCF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ 、
 $\text{CF}_2\text{BrCH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2\text{BrCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、
 $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CFH}_2\text{CH}=\text{CHCFH}_2$ 、
 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CF}_2$

等を挙げる事ができる。

一般式(6)における「フルオロアルキル基」はC、F、個のものである。具体的には、例え

ソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等の1分子中に2~4個のカルボキシル基又はカルボン酸メチルエステル基を有する化合物)と、多価アルコール(例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリシクロデカンジメタノール等の1分子中に2~6個の水酸基を有するアルコール)とをエステル反応又はエステル交換反応により得られる。上記以外にも一塩基酸(例えばヒマシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸、アマニ油脂肪酸等の脂肪酸や安息香酸等)が必要に応じて使用できる。

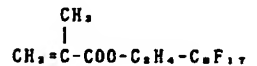
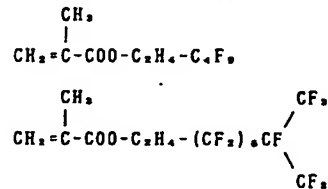
④水酸基含有ポリウレタン樹脂

水酸基含有ビニル系樹脂、水酸基含有フッ素樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等をポリイソシアネート化合物(例えば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシア

ン、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 C_6F_{11} 、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ 、
 C_6F_{17} 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2$

等を挙げる事ができる。

一般式(6)で表わされる単量体としては、例えば



等を挙げる事ができる。

⑤水酸基含有ポリエステル樹脂

多塩基酸(例えば(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)コハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、イ

ネート等)で変性させて得られるイソシアネート基を有さない樹脂。

⑥水酸基含有シリコン樹脂

水酸基含有ビニル系樹脂、水酸基含有フッ素樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等をシリコン樹脂(例えばZ-6018、Z-6188(以上ダウコーニング社製品)、SH5050、SH6018、SH6188(以上、東レシリコン社製品))で変性させて得られるアルコキシシラン基及びシラノール基を有さない樹脂。

⑦ビニルアルコール-スチレン共重合体。

[カルボキシル基含有樹脂]

以下①~③のものを挙げる事ができる。

①カルボキシル基含有ビニル樹脂

カルボキシル基含有重合性不飽和単量体(d)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(b)を単量体成分とする重合体。

カルボキシル基含有重合性不飽和単量体(d)

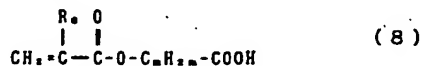
下記一般式(7)及び(8)で表わされる化合物を挙げる事ができる。

一般式 (7)



式中、 R^a は水素原子又は低級アルキル基を表わし、 R^b は水素原子、低級アルキル基又はカルボキシル基を示し、 R^c は水素原子、低級アルキル基又はカルボキシ低級アルキル基を示す。

一般式 (8)



式中、 R は水素原子又はメチル基を示し、 m は前記と同様の意味を有する。

前記式 (VII) において低級アルキル基としては C_4 個以下のもの、特にメチル基が好ましい。

一般式 (7) の例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等を挙げることができる。

また、一般式 (8) の例としては、例えば 2-

る。

[イソシアネート基含有樹脂]

以下①～④のものを挙げることができる。

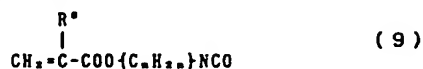
①イソシアネート基含有ビニル樹脂

イソシアネート基含有重合性不飽和単量体 (c) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体 (b) を単量体成分とする重合体。

イソシアネート基含有重合性不飽和単量体 (e)

下記一般式 (9) 及び (10) で表わされる単量体を挙げることができる。

一般式 (9)



式中、 R^a 及び n は前記と同じ意味を有する。で示される単量体が挙げられ、例えばイソシアネートエチル (メタ) アクリレートが包含される。

一般式 (10)

カルボキシエチル (メタ) アクリレート、2-カルボキシプロピル (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

また、上記以外にも水酸基含有重合性不飽和単量体 (a) 1 モルと無水ポリカルボン酸 (例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水フタル酸等) 化合物 1 モルとの付加物も使用できる。

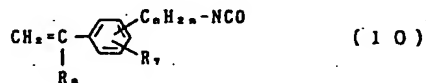
②カルボキシル基含有フッ素樹脂

含フッ素系重合性不飽和単量体 (c)、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体 (d) 及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体 (b) を単量体成分とする共重合体。これらの単量体成分は前記と同様のものが使用できる。

また、上記以外にも前記フッ素ポリオール樹脂と前記無水ポリカルボン酸化合物とを反応させて得られる樹脂も使用できる。

③カルボキシル基含有ポリエステル樹脂

前記多塩基酸と前記多価アルコールとを、エステル化して得られる樹脂を挙げることができ



式中、 R^a および n はそれぞれ前記意味を有し、 R^b は水素原子又は C_4 以下のアルキル基である。

で示される単量体が挙げられ、例えば α 、 α -ジメチル-m-イソプロベニルベンジリイソシアネートが包含される。

前記以外にも水酸基含有重合性不飽和単量体 (b) 1 モルと、ポリイソシアネート化合物 1 モルとの反応物を使用することができる。該ポリイソシアネート化合物としては、例えばトルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタリレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシル

メタン、4, 4'-ジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びそれらの重合体及びビュレット物などを挙げることができる。

更に、イソシアネート基含有フッ素系樹脂として、上記以外にも水酸基含有フッ素系樹脂に例えば前記ポリイソシアネート化合物を反応させることによって得られるものも使用することができる。

②イソシアネート基含有フッ素樹脂

前記水酸基含有フッ素樹脂と前記ポリイソシアネート化合物とをイソシアネート成分が過剰になる様に調整して得られる樹脂。

③イソシアネート基含有ポリエステル樹脂

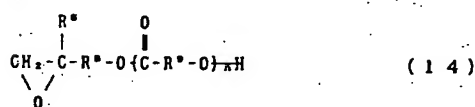
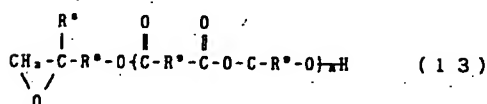
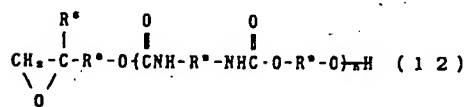
前記水酸基含有ポリエステル樹脂と前記ポリイソシアネート化合物とをイソシアネート成分が過剰になる様に調整して得られる樹脂。

えない。該官能基がエポキシ基と同一の場合には、1分子中にエポキシ基を2個以上含有する必要がある。

次に、代表的な化合物(B)について下記する。

[水酸基含有エポキシ化合物]

下記一般式(11)~(21)で表わされる化合物を挙げることができる。



④イソシアネート基含有ポリウレタン樹脂

前記水酸基含有ポリエーテル樹脂と前記ポリイソシアネート化合物とをイソシアネート成分が過剰になる様に調整して得られる樹脂。

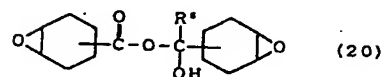
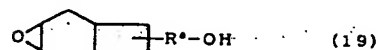
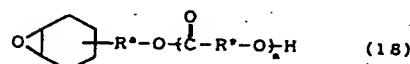
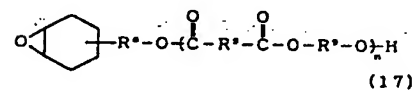
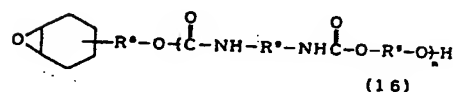
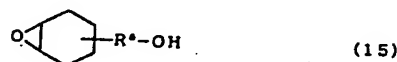
[シラン基含有樹脂]

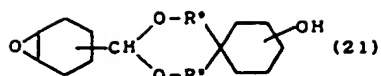
前記水酸基含有樹脂と後記イソシアネート基含有シラン化合物とを反応させて得られる樹脂及び前記イソシアネート基含有樹脂と後記水酸基含有シラン化合物とを反応させて得られる樹脂、前記水酸基含有シリコン樹脂で用いたシリコン樹脂等。

[エポキシ基含有樹脂]

前記水酸基含有樹脂と後記イソシアネート基含有エポキシ化合物とを反応させて得られる樹脂。

(1) 組成物で使用する化合物(B)は、前記樹脂(A)中の官能基と反応する官能基とエポキシ基とを1分子中にそれぞれ1個以上有するものである。該樹脂(A)中の官能基と反応する官能基がエポキシ基と同一のものであってもさしつか

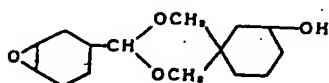
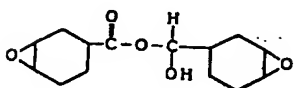
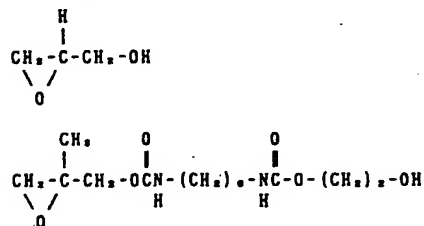




各式中、 R^* 及び n は前記と同じ意味を有し、 R^* は C_{1-8} の 2 価炭化水素基、 R^* は同一もしくは異なって C_{1-8} の 2 価の炭化水素基を示す。

一般式 (11) ~ (21) において、 C_{1-8} の 2 価炭化水素基は前記 C_{1-8} の 2 価炭化水素基から適宜選択することができる。また、 C_{1-8} の 2 価炭化水素基としては、前記と同様の基を挙げることができる。

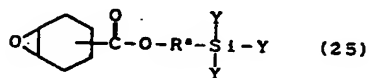
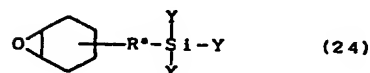
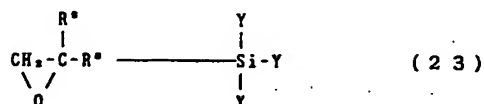
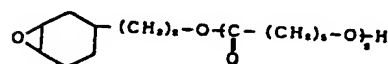
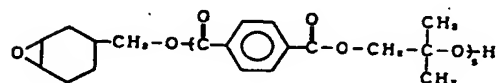
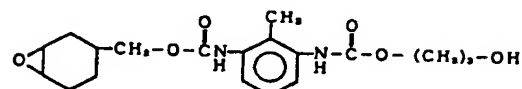
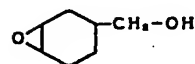
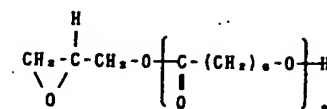
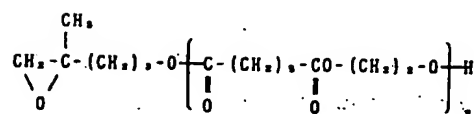
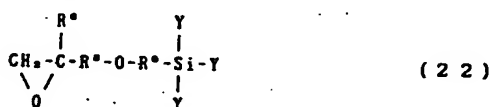
一般式 (11) ~ (21) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



を挙げることができる。

〔シラン基含有エポキシ化合物〕

下記一般式 (22) ~ (25) で表わされる化合物を挙げることができる。

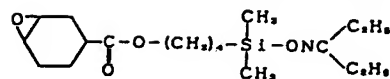
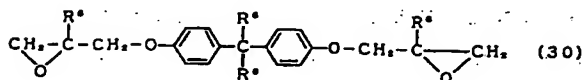
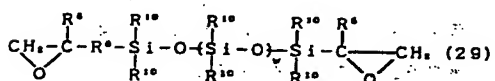
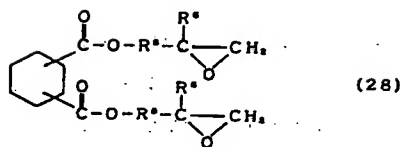
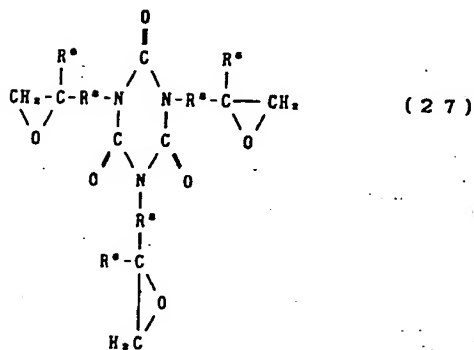
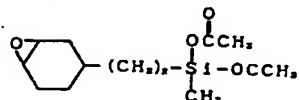
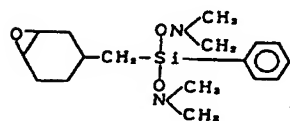
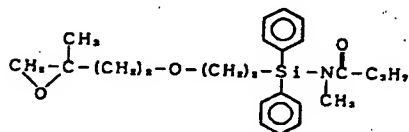
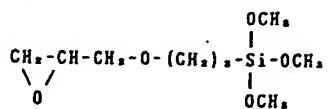


各式中、 R^* 及び R^* は、前記と同じ意味を有し、 R^* は同一もしくは異なってもよい。 Y は同一もしくは異なって水素原子、水酸基、加水分解性基、 C_{1-8} のアルキル基、アリール基、アラールキル基を示す。ただし、 Y の少なくとも 1 個は水素原子、水酸基又は加水分解性基である。

一般式 (22) ~ (25) において、加水分解性基は前記一般式 (I) ~ (VI) の基が包含される。また、 C_{1-8} のアルキル基、アリール基及びアラールキル基は前記と同様のものを挙げるこ

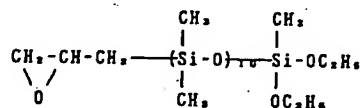
ができる。

一般式(22)~(25)で表わされる化合物
の具体例としては、例えば



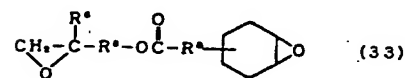
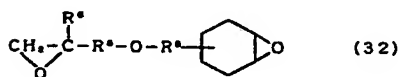
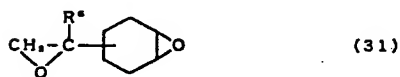
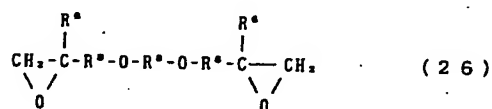
等を挙げる事ができる。

また、上記した以外にも一般式(22)～(25)で表わされる化合物を後記ポリシラン化合物【例えば一般式(38)～(40)で表わされる化合物】と縮合させて得られる化合物も使用できる。具体的には、例えば下記のことを挙げることができる。



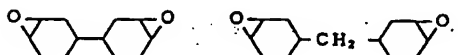
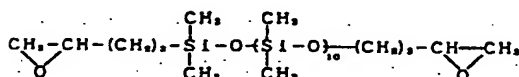
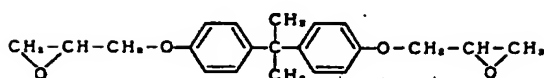
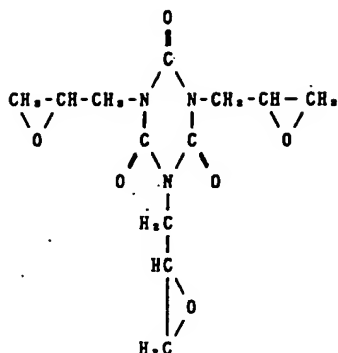
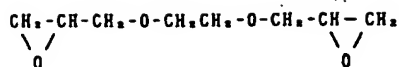
【ポリエポキシ化合物】

下記一般式(26)~(33)で表わされる化合物を挙げることができる。

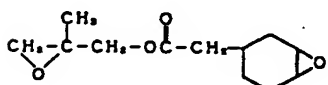
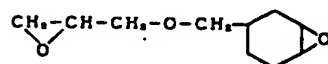
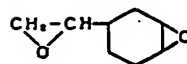
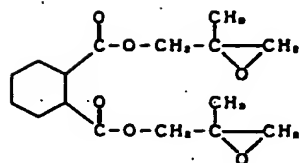


式中、 R^* 及び R° は前記と同じ意味を有し、 R^* 及び R° は同一もしくは異なっているいてもよい。また、 R° は同一もしくは異なっている C_{1-10} のアルキル基、フェニル基、アリール基、アラール基、又は同一もしくは異なっている水素原子、 C_{1-4} アルキル基、 W は 0 及び 1 ~ 10 の整数を示す。

一般式(26)~(33)で表わされる化合物
の具体例としては、例えば

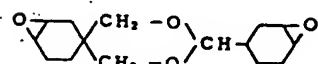
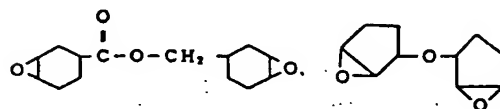


等、 $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ と下記したポリイソシアネート化合物との付加物（使用し得るポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネートもしくはイソホロンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネートもしくは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類の如き有機ジイソシアネートそれ自体、またはこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の重合体、更にはイソシアネート・ピュレット体等が挙げられるが、それらの代表的な市販品の例としては「バーノックD-750、



等を挙げることができる。

また、上記以外にも、例えば下記のものを使用できる。



-800、DN-950、-970もしくは「15-455」〔以上、大日本インキ化学工業株式会社製品〕、「デスモジュールL、NHL、ILもしくはN3390」〔西ドイツ国バイエル社製品〕、「タケネートD-102、-202、-110Nもしくは-123N」〔武田薬品工業株式会社製品〕、「コロネートL、HL、EHもしくは203」〔日本ポリウレタン工業株式会社製品〕または「デュラネート24A-90CX」〔旭化成工業株式会社製品〕等である）；

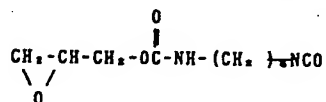
と多塩基酸との付加物；分子中に、例えば等の不飽和基を有するエステル化物（例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、トリメチロールプロパン及び1,4-ブタンジオール等をエステル化反応して得られる数平均分子量900のエステル化物）を過酢酸等で酸化させて得られるもの等が挙げられる。

〔イソシアネート基含有エポキシ化合物〕

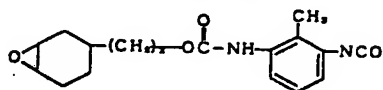
前記水酸基含有エポキシ化合物と、前記ポリイ

ソシアネート化合物とを反応させてエポキシ基とイソシアネート基が残るように反応させて得られるものを挙げるができる。具体的には、例えば

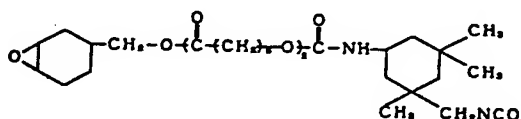
一般式(11)で表わされる化合物とヘキサメチレンジイソシアネートの反応物



一般式(15)で表わされる化合物とトルレンジイソシアネートの反応物



一般式(18)で表わされる化合物とイソホロンジイソシアネートの反応物

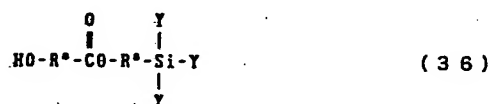
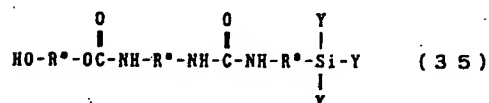


ない。該官能基がシラン基と同一の場合には1分子中にシラン基を2個以上含有する必要がある。

次に、代表的な化合物(C)について下記する。

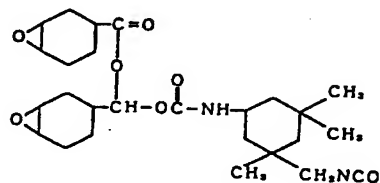
〔水酸基含有シラン化合物〕

下記一般式(34)～(36)で表わされる化合物を挙げるができる。

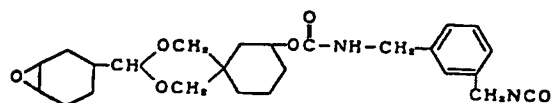


各式中、 R^a 、 R^b 及び Y は前記と同じ意味を有し、 R^a 、 R^b 及び Y は同一もしくは異なっているもよい。ただし、 Y のいずれか1個は水素原子

一般式(20)で表わされる化合物とイソホロンジイソシアネートの反応物



一般式(21)とキシレンジイソシアネートの反応物

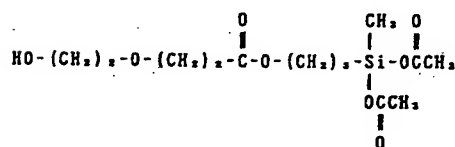
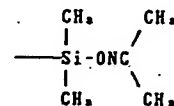
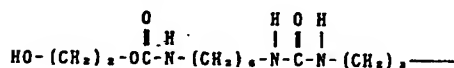
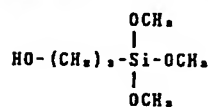


等を挙げることができる。

(1) 組成物で使用する化合物(C)は、1分子中に前記樹脂(A)中の官能基と反応する官能基とシラン基とをそれぞれ1個以上有するものである。該樹脂(A)中の官能基と反応する官能基がシラン基と同一のものであってもさしつかえ

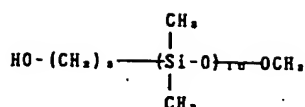
子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(34)～(36)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



を挙げることができる。

また、上記した以外にも例えば一般式(34)～(36)で表わされる化合物と後記ポリシラン化合物との縮合物も使用できる。該縮合物の一例として、



を例示することができる。

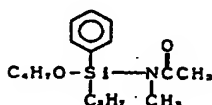
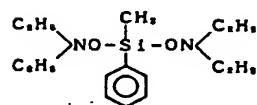
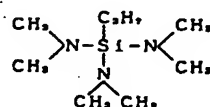
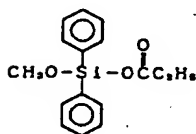
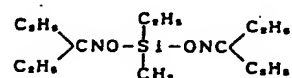
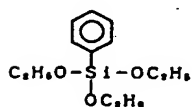
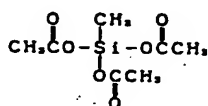
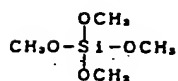
【ポリシラン化合物】

1分子中に珪素に直接結合した加水分解性基及びSiOHから選ばれる2個以上の基を有する化合物である。

下記一般式(38)～(40)で表わされる化合物を挙げることができる。



各式中、Y'は同一もしくは異なって水素原子、



を挙げることができる。

また前記した以外にも前記ポリシラン化合物同士の縮合物を使用することができる。

水酸基及び加水分解性基、R¹⁰は前記と同じ意味を有し、R¹⁰は同一もしくは異なってもよい。

一般式(38)～(40)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジiso-プロピルジブトキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブチロキシシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジiso-プロピルオキシジバネロオキシシラン、テトラシラノール

【エポキシ基含有シラン化合物】

前記シラン基含有エポキシ化合物を挙げるができる。

【イソシアネート基含有シラン化合物】

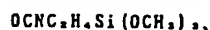
下記一般式(40)及び(41)で表わされる化合物を挙げるができる。

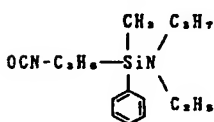
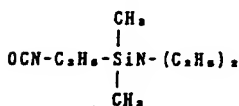
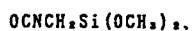
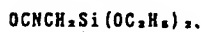
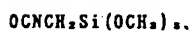
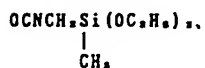
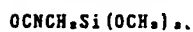
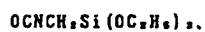
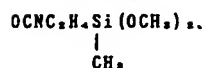
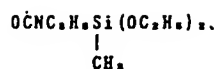


各式中R*及びYは前記と同じ意味を有し、Yは同一もしくは異なってもよい。

Yの少なくとも1個は、水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(40)及び(41)で表わされる化合物の具体例としては、例えば

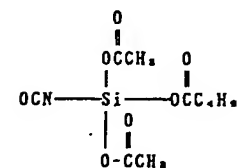
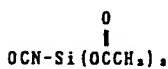
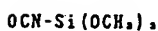
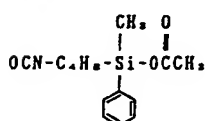
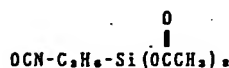
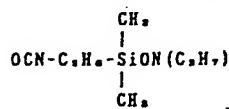
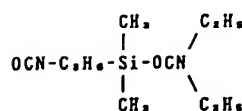
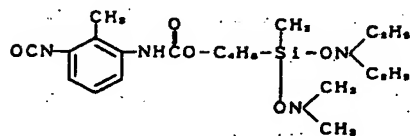
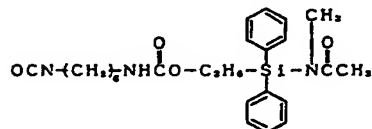




また、上記以外にも前記水酸基含有シラン化合物を前記ポリイソシアネート化合物と反応させて得られる化合物が使用できる。

具体的には下記のことを挙げるができる。

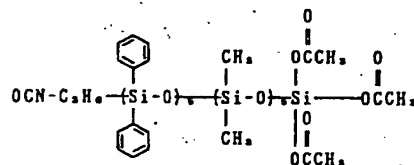
一般式(34)とヘキサメチレンジイソシアネート又はトリレンジイソシアネートとの反応物、例えば



等を挙げるができる。

等を挙げることができる。

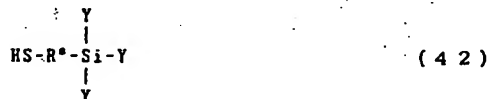
更に、前記エポキシ基含有シラン化合物と例えば前記ポリシラン化合物との混合物も使用できる。該化合物の例として



を例示することができる。

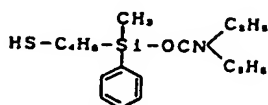
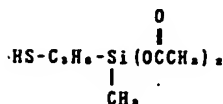
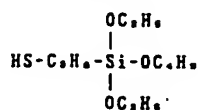
[メルカプト基含有シラン化合物]

下記一般式(42)で表わされる化合物を挙げるができる。



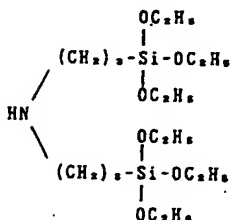
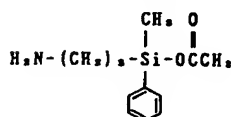
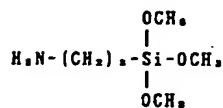
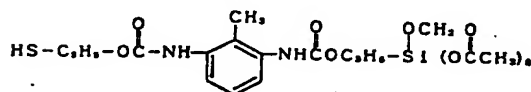
式中、R*及びYは前記と同じ意味を有する、Yは同一もしくは異なってもよい。ただしYの少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(42)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



等を挙げる事ができる。

上記以外にも前記水酸基含有シラン化合物を前記ポリイソシアネート化合物及びチオコール化合物(例えば $\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ は前記と同じ意味を有する。)との反応物、具体的には、例えば



を挙げる事ができる。

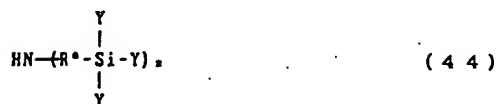
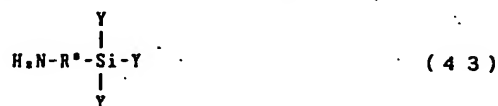
また、前記した以外にも前記一般式(43)及び(44)で表わされる化合物と前記ポリシラン化合物との縮合物も使用できる。該縮合物の一例として

等を挙げる事ができる。

更に、前記メルカプトシラン化合物と例えばポリシラン化合物との縮合物も使用できる。

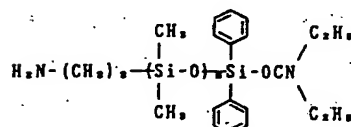
[NH基又はNH₂基含有シラン化合物]

下記一般式(43)及び(44)で表わされる化合物を挙げる事ができる。



各式中R⁰、R¹⁰及びYは前記と同じ意味を有し、R⁰、R¹⁰、Yは同一もしくは異なってもさしつかえない。ただし、Yの少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(43)及び(44)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



を例示することができる。

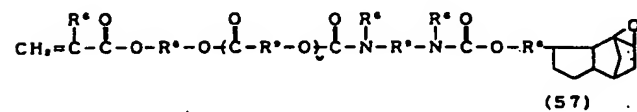
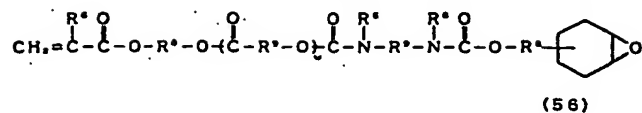
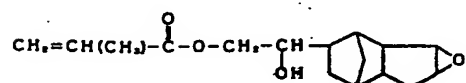
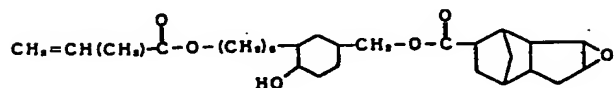
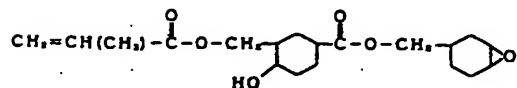
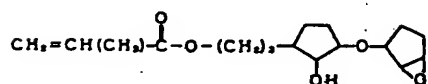
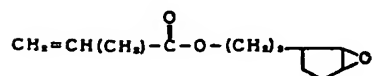
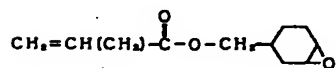
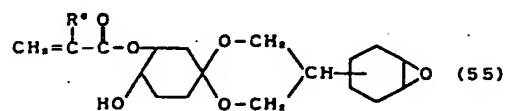
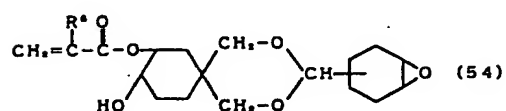
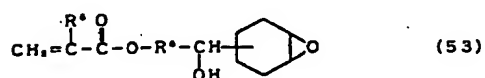
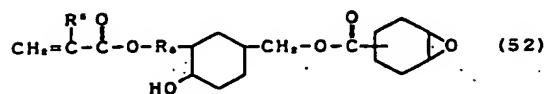
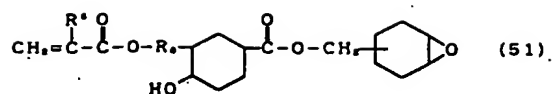
[不飽和基含有シラン化合物]

後記シラン基含有重合性不飽和単量体(10)と同様のものを使用できる。

樹脂(A)は、約3000~200000、好ましくは約5000~80000数平均分子量を有することができる。

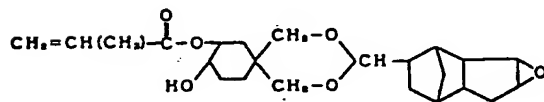
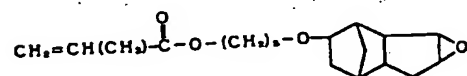
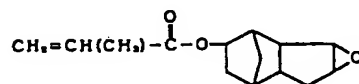
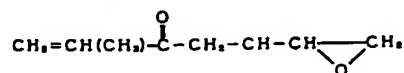
化合物(B)及び化合物(C)は、約120~10000、好ましくは120~3000数平均分子量を有することができる。

樹脂(A)と化合物(B)及び化合物(C)と反応して得られる反応物(D)は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2~40個のエポキシ基とシラン基とを有することができる。この反応物(D)は前記樹脂②に相当する。



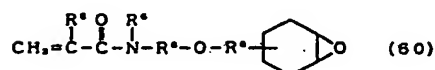
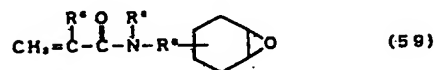
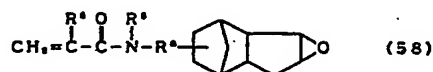
各式中、 R^* 、 R^* 、 R^* 及びWは前記と同じ意味を有し、 R^* 、 R^* 及び R^* は同一もしくは異なってもよい。

一般式(45)～(57)で表わされる具体例としては、例えば



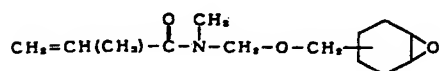
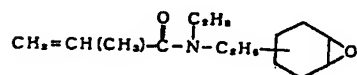
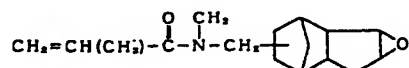
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$ の

エポキシ含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(58)～(60)で表わされるものを挙げるができる。



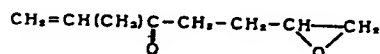
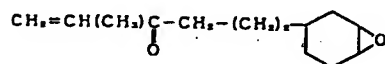
各式中、 R^* 及び R^* は前記と同じ意味を有し、 R^* 及び R^* は同一もしくは異なってもよい。

一般式 (58) ~ (60) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



ラジカル重合性不飽和基が $CH_2=CH(CH_2)-C(=O)-$ の

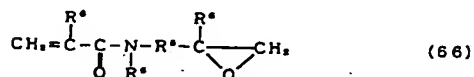
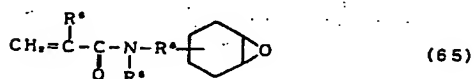
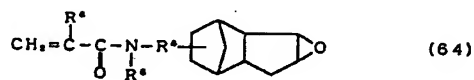
エポキシ含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (61) ~ (63) で表わされる化



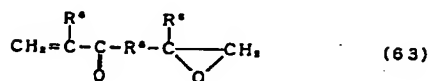
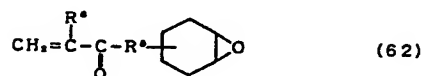
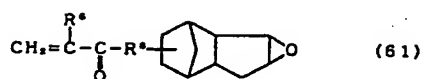
等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $CH_2=CH(CH_2)-C(=O)-N-$ の

エポキシ含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (64) ~ (69) で表わされる化合物を挙げることができる。

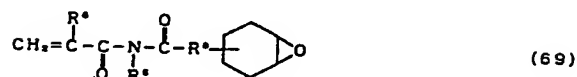
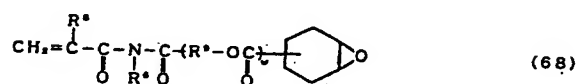
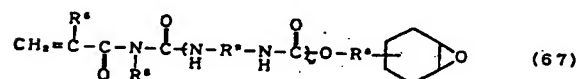
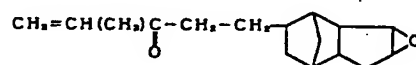


合物を挙げることができる。



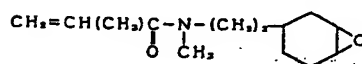
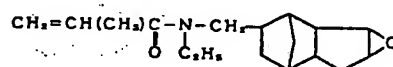
各式中、 R^* 及び R^* は前記と同じ意味を有し、 R^* 及び R^* は同一もしくは異なってもよい。

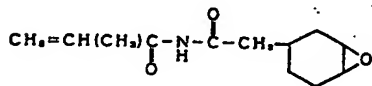
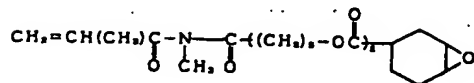
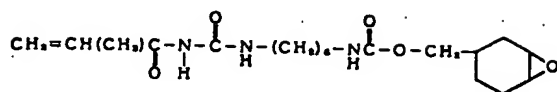
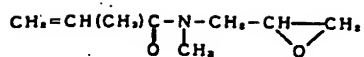
一般式 (61) ~ (63) で表わされる化合物の具体例としては例えば



各式中、 R^* 、 R^* 、 R^* 及び w は前記と同様の意味を有し、 R^* 、 R^* 及び R^* は同一もしくは異なってもよい。

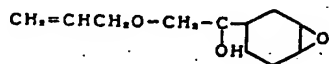
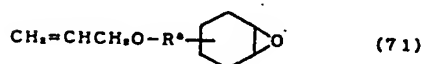
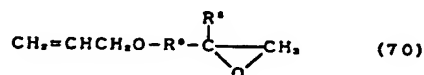
一般式 (64) ~ (69) で表わされる化合物の具体例としては、例えば





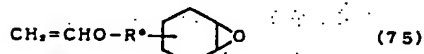
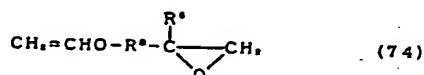
を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ のエポキシ基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (70) ~ (73) で表わされる化合物を挙げることができる。

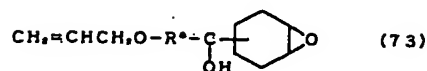
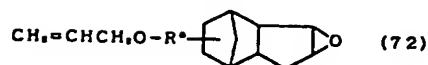


を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CHO}-$ のエポキシ基含有不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (74) ~ (76) で表わされる化合物を挙げることができる。

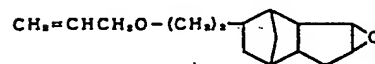
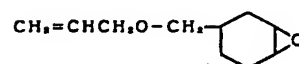
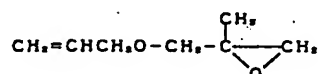


各式中、 R^* 及び R^* は前記と同様の意味を有し、 R^* は同一もしくは異なっているいてもよい。

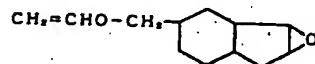
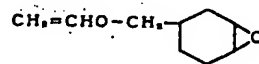
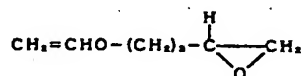


各式中、 R^* 及び R^* は前記と同様の意味を有し、 R^* は同一もしくは異なっているいてもよい。

一般式 (70) ~ (73) で表わされる化合物の具体例としては、例えば

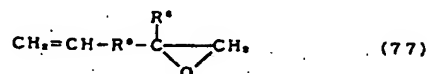


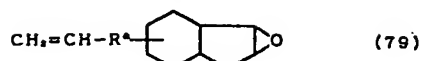
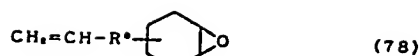
一般式 (74) ~ (76) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



を挙げることができる。

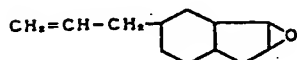
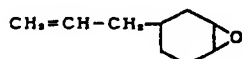
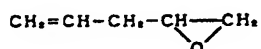
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CH}-$ のエポキシ基含有不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (77) ~ (79) で表わされる化合物を挙げることができる。






各式中、 R^* 及び R^* は前記と同様の意味を有し、 R^* は同一もしくは異なってもよい。

一般式 (77) ~ (79) で表わされる化合物の具体例としては、例えば

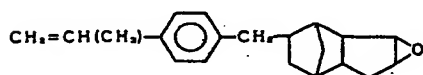
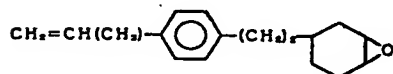
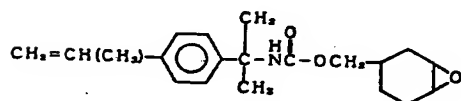
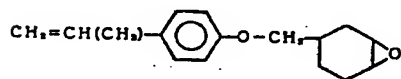
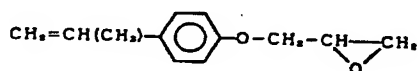


を挙げることができる。

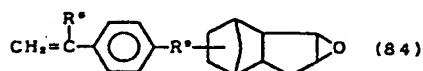
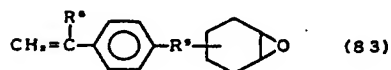
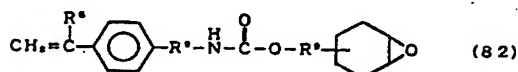
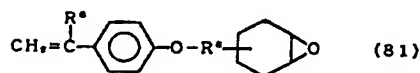
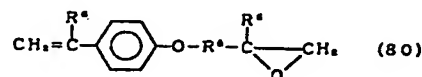
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)-$ 

各式中、 R^* 、 R^* 及び R^* は前記と同様の意味を有し、 R^* 及び R^* は同一もしくは異なってもよい。

一般式 (80) ~ (84) で表わされる化合物の具体例としては、例えば



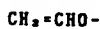
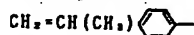
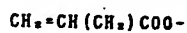
のエポキシ基含有不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (80) ~ (84) で表わされる化合物を挙げることができる。



を挙げることができる。

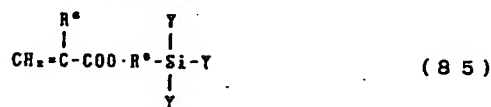
シラン基含有重合性不飽和単量体 (K)

1 分子中に、少なくとも 1 個のシラン基と、ラジカル重合性不飽和基とを有する化合物である。ラジカル重合性不飽和基としては、例えば



等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{COO}-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (85) で表わされる化合物を挙げることができる。



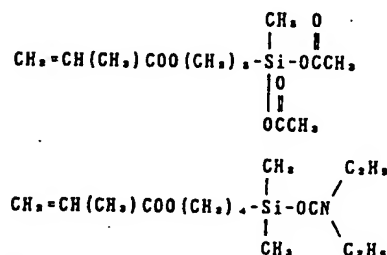
式中、 R^* 、 R^* 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なってもよい。 Y の

少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。


一般式(85)で表わされる化合物の具体例としては、例えば

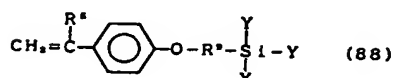
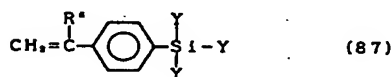
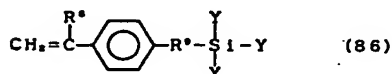
γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシブチルフェニルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシブチルフェニルジエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシブチルフェニルジプロポキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルフェニルメチルメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシブ

ロピルフェニルメチルエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリシラノール、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジヒドロキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシブチルフェニルジヒドロキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルヒドロキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルフェニルメチルヒドロキシシラン、



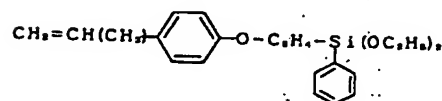
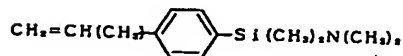
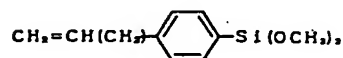
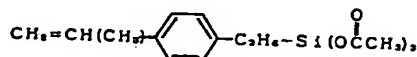
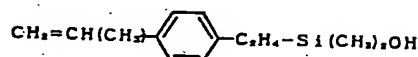
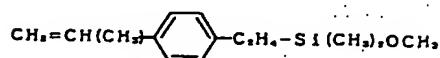
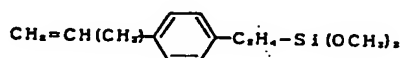
を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)$  のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(86)～(88)で表わされる化合物を挙げることができる。



各式中、 R^* 、 R^* 及びYは前記と同様の意味を有し、Yは同一もしくは異なってもよい。Yの少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(86)～(88)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



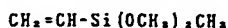
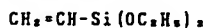
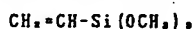
等を挙げる事ができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(89)及び(90)で表わされる化合物を挙げる事ができる。



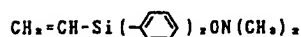
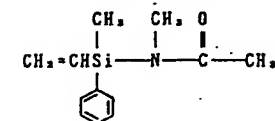
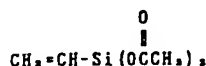
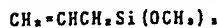
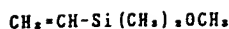
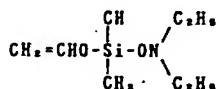
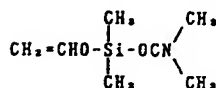
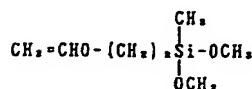
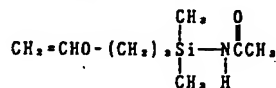
各式中、 R^* 、 R^* 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なってもよい。 Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(89)及び(90)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



各式中、 R^* 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なってもよい。 Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(91)及び(92)で表わされる化合物の具体例としては、例えば



等を挙げる事ができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CHO}-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(91)及び(92)で表わされる化合物を挙げる事ができる。



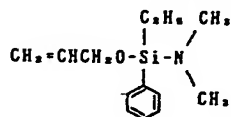
等を挙げる事ができる。

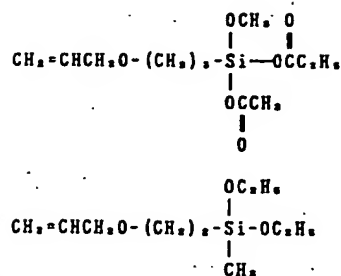
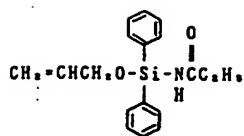
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(93)及び(94)で表わされる化合物を挙げる事ができる。



各式中、 R^* 及び Y は前記と同様の意味を有し、 Y は同一もしくは異なってもよい。 Y のいずれか1個は水素原子、水酸基、加水分解性基である。

一般式(93)及び(94)で表わされる化合物の具体例としては、例えば

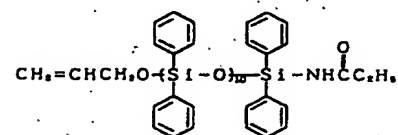
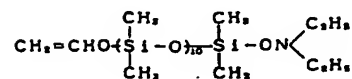
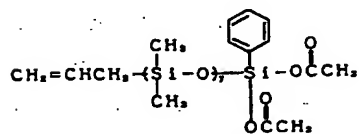
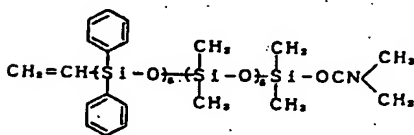
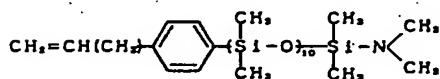




を挙げることができる。

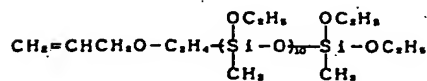
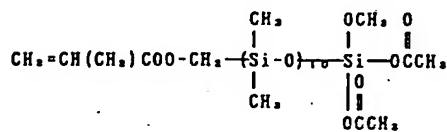
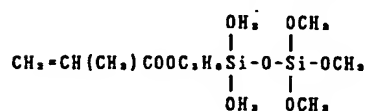
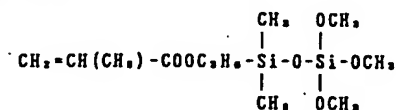
前記シラン基含有重合性不飽和単量体以外にも、該シラン基含有重合性不飽和単量体と、例えば

ポリシラン化合物（例えば一般式（38）～（40）で表わされる化合物）とを反応させて得られるシラン基と重合性不飽和基とを有するポリシロキサン不飽和単量体も同様に使用することができる。



上記ポリシロキサン不飽和単量体の具体例としては例えば

上記一般式（85）の化合物と一般式（38）～（40）の少なくとも1種の化合物とを、前者30～0.001モル%、後者70～99.999モル%反応させて得られるポリシロキサン系マクロモノマー（例えば特開昭62-275132号公報のもの）及び下記した化合物等を挙げることができる。



その他の重合性不飽和単量体（M）

前記単量体（J）のエポキシ基及び単量体（K）のシラン基と活性な基を有さないラジカル重合性不飽和基を有する化合物を使用することができる。具体的には前記水酸基含有不飽和単量体（a）、重合性不飽和単量体（b-1）～（b-6）、含フッ素系不飽和単量体（c）、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体（d）等を挙げることができる。

単量体（J）、単量体（K）及び必要に応じてその他単量体（M）とをラジカル重合反応させて得られる共重合体（L）は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2～40個のエポキシ基とシラン基とを有するもので、前記樹脂②に相当する。

（4）樹脂組成物

単量体（J）、単量体（K）及び単量体（M）

は、前記(3)樹脂組成物に記載したと同様の単量体を使用することができる。

単量体(J)と単量体(M)との共重合体(N)は1分子中に平均1個以上、好ましくは2~40個のエポキシ基を有することができる。樹脂⑤-2に相当。

単量体(K)と単量体(M)との共重合体(P)は1分子中に平均1個以上、好ましくは2~40個のシラン基を有することができる。樹脂⑤-1に相当。

単独もしくは共重合体(N)と単独もしくは共重合体(P)は、通常エポキシ基/シラン基との比が1/99~99/1になる様に配合できる。混合樹脂⑤に相当。

(5) 樹脂組成物

重合性不飽和単量体(Q)

1分子中にラジカル重合性不飽和基と化合物(S)の官能基と反応する官能基とを有する化合物である。

該単量体(Q)の官能基はエポキシ基と不活性

不飽和単量体(c)等]をラジカル重合反応を行なって、官能基としてエポキシ基を有する共重合体。

化合物(S)は、共重合体(R)中の官能基と反応する官能基とシラン基とを有する化合物であり、化合物(c)の中から適宜選択して使用できる。

共重合体(R)と化合物(S)との反応で得られる反応物(T)は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2~40個のエポキシ基とシラン基とを有することができる。反応物(T)は樹脂⑥に相当する。

(6) 樹脂組成物

重合性不飽和単量体(V)

1分子中にラジカル重合性不飽和基と化合物(W)の官能基と反応する官能基とを有する化合物である。

該単量体(V)の官能基はシラン基と不活性な基であり、該官能基がシラン基と同一の基であってもさしつかえない。

な基であり、該官能基がエポキシ基と同一の基であってもさしつかえない。

該単量体(Q)を用いて得られる共重合体(R)について、下記①~③の例を挙げる。

①水酸基含有重合性不飽和単量体(a)、エポキシ基含有重合性不飽和単量体(J)及び必要に応じて重合性不飽和単量体[例えば単量体(b-1)~(b-6)及び含フッ素系重合性不飽和単量体(c)等]をラジカル重合反応を行なって、官能基として水酸基を有する共重合体。

②イソシアネート基含有重合性不飽和単量体(e)、エポキシ基含有重合性不飽和単量体(J)及び必要に応じて重合性不飽和単量体[例えば単量体(b-1)~(b-6)及び含フッ素系重合性不飽和単量体(c)等]をラジカル重合反応を行なって、官能基としてイソシアネート基を有する共重合体。

③エポキシ基含有重合性不飽和単量体(J)及び必要に応じて重合性不飽和単量体[例えば単量体(b-1)~(b-6)及び含フッ素系重合性

該単量体(V)を用いて得られる共重合体(W)について、下記①~③の例を挙げる。

①水酸基含有重合性不飽和単量体(a)、シラン基含有重合性不飽和単量体(K)及び必要に応じて重合性不飽和単量体[例えば単量体(b-1)~(b-6)及び含フッ素系重合性不飽和単量体(c)等]をラジカル重合反応を行なって、官能基として水酸基を有する共重合体。

②イソシアネート基含有重合性不飽和単量体(e)、シラン基含有重合性不飽和単量体(K)及び必要に応じて重合性不飽和単量体[例えば単量体(b-1)~(b-6)及び含フッ素系重合性不飽和単量体(c)等]をラジカル重合反応を行なって、官能基としてイソシアネート基を有する共重合体。

③カルボキシ基含有重合性不飽和単量体(d)、シラン基含有重合性不飽和単量体(K)及び必要に応じて重合性不飽和単量体[例えば単量体(b-1)~(b-6)及び含フッ素系重合性不飽和単量体(c)等]をラジカル重合反応を

行なって、官能基としてカルボキシル基を有する共重合体。

化合物(W)は、共重合体(V)中の官能基と反応する官能基とエポキシ基とを有する化合物であり、化合物(B)の中から適宜選択して使用できる。

共重合体(V)と化合物(W)との反応で得られる反応物(X)は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2~40個のエポキシ基とシラン基とを有することができる。反応物(X)は樹脂⑥に相当する。

(7) 樹脂組成物

単独重合体(N)、共重合体(N)及び反応物(H)は、前記(2)及び(4)樹脂組成物に記載したと同様の単量体及び反応物を使用することができる。

単独もしくは共重合体(N)と反応物(H)は、通常エポキシ基/シラン基との比が1/99~99/1になる様に配合できる。

(8) 樹脂組成物

は、分散せしめ、ラジカル重合開始剤の存在下で60~180℃程度の温度で攪拌しながら加熱する方法を示すことができる。反応時間は、通常1~10時間程度とすればよい。また、有機溶剤としては、使用する単量体又は化合物と不活性なもの、例えばエーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等を使用できる。炭化水素系溶媒を用いる場合には、溶解性の点から他の溶媒を併用することが好ましい。またラジカル開始剤としては、通常用いられているものをいずれも用いることができ、その一例として、過酸化ベンゾイル、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、等の過酸化物、アゾイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等を挙げることができる。

(1)~(6)樹脂組成物の反応物(D)、(F)、(H)、(L)、(N)、(P)、(T)及び(W)はそれぞれ約3000~200,000、好ましくは約5000~80,000の数平均分子量を有することができ

単独重合体(P)又は共重合体(P)及び反応物(F)は、前記(2)及び(4)樹脂組成物に記載したと同様の単量体及び反応物を使用することができる。

単独もしくは共重合体(P)と反応物(F)は、通常エポキシ基/シラン基との比が1/99~99/1になる様に配合できる。

前記した各配合成分は、従来公知の方法で得ることができる。即ち、水酸基とイソシアネート基との反応、シラン基の縮合反応、共重合反応等は従来公知の方法に基づいて実施できる。例えば水酸基とイソシアネート基との反応は室温~130℃で30~360分間程度で充分である。シラン基の縮合反応は酸触媒(例えば塩化水素酸、硫酸、ギ酸、酢酸等)の存在下で約40~150℃程度で約1~約24時間加熱で充分である。また共重合反応としては、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂等の合成反応と同様の方法、条件で得ることができる。この様な合成反応の一例としては、各単量体成分を有機溶剤に溶解もしくは

る。

上記樹脂組成物において、前記エポキシ基及びシラン基以外にカルボキシル基及び/又は水酸基を導入させておくと皮膚の硬化性が一層向上できることから好ましい。

該カルボキシル基を有する樹脂組成物は塩基性化合物で中和させることにより水溶解もしくは水分散化することができる。

上記樹脂組成物において、前記した樹脂又は共重合体を他の樹脂(例えばビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等)と化学結合させた変性樹脂も同様に使用することができる。

上記樹脂組成物は、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、ブタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤等に、溶解又は分散した形で使

用したり、もしくは該樹脂組成物を分散安定剤成分とする非水分散液の形で使用できる。

上記非水分散液について次に述べる。

上記分散安定剤の存在下に、1種以上のラジカル重合性不飽和単量体と重合開始剤とを該単量体と分散安定剤とは溶媒するが、その単量体から得られる重合体粒子は溶解しない有機溶剤中に添加し、重合反応を行なわせることにより非水分散液を製造することができる。非水分散液の粒子成分となるポリマーを形成するのに用い得る単量体の種類としては既に記載したすべての単量体を使用することができる。好ましくは粒子成分となるポリマーは使用している有機溶剤に溶解してはならないので、高極性の単量体を多く含む共重合体である。すなわちメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スチレン、ビニルトルエン、

ルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、エチルアシルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アシル、2-エチルヘキシルアセテート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上混合して用いることもできるが、一般には、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素や上記の如きアルコール系、エーテル系、エステル系またはケトン系溶剤を組合わせたものが好適に使用される。さらに、トリクロロトリフルオロエタン、メタキシレンヘキサフルオライド、テトラクロロヘキサフルオロブタンなども必要により使用できる。

上記単量体の重合はラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能なラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、tert-ブチルパーオクソエートなどの過酸化物系開始剤が

α-メチルスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどのモノマーを多く含んでいることが好ましい。又、非水分散液の粒子は必要に応じて架橋させておくことができる。粒子内部を架橋させる方法の一例としてはジビニルベンゼンやエチレングリコールジメタクリレート等の多官能モノマーを共重合することによって行なえる。

非水分散液に用いる有機溶剤には、該重合により生成する分散重合体粒子は実質的に溶解しないが、上記分散安定剤及びラジカル重合性不飽和単量体に対しては、良溶媒となるものが包含される。使用し得る有機液体としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、ナフサ等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アルコール系、エーテル系、エステル系及びケトン系溶剤、例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクチルアルコール、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メチ

挙げられ、これら重合開始剤は一般に、重合に供される単量体100重量部当たり0.2~10重量部範囲内で使用することができる。上記重合の際に存在させる分散安定剤樹脂の使用配合は、該樹脂の種類に応じて広い範囲から選択できるが、一般には該樹脂100重量部に対してラジカル重合性不飽和単量体を3~240重量部程度、好ましくは5~82重量部とするのが適当である。

上記分散安定剤樹脂と重合体粒子とを結合させることによって、非水分散液の貯蔵安定性を向上させるとともに、透明性、平滑性、機械的特性に優れた硬化膜を形成することができる。該分散安定剤樹脂と重合体粒子とを結合させる方法として、重合性二重結合を有する分散安定剤の存在下でラジカル重合性不飽和単量体を重合させることによって行なうことができる。

重合性二重結合を導入する方法としては、該樹脂中のオキシラン基の一部にアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのα, β-エチレン性不飽和モノカルボン酸を付加するのが、もっとも便

利であるが、その他にあらかじめ樹脂中に含有させておいた水酸基にイソシアノエチルメタクリレートなどのイソシアネート基含有単量体を付加する方法などがある。

更に、分散安定剤と重合性粒子とを結合させる方法として、上記した以外に、重合体粒子を形成する単量体成分として、例えばγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシブチルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリシラノール等の反応性単量体を使用することによって結合できる。

次に、クリヤー塗料2の上記樹脂⑥や混合樹脂⑦で使用する硬化触媒について説明する。

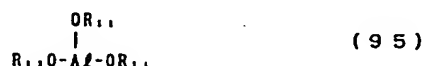
(1) 金属キレート化合物

アルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物が好ましい。また、これらのキレート化合物のなかでも、ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合

物を安定なキレート環を形成する配位子として含むキレート化合物が好ましい。

ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物としては、β-ジメトン類（アセチルアセトン等）、アセト酢酸エステル類（アセト酢酸メチル等）、マロン酸エステル類（マロン酸エチル等）、及びβ位に水酸基を有するケトン類（ダイアセトンアルコール等）、β位に水酸基を有するアルデヒド類（サリチルアルデヒド等）、β位に水酸基を有するエステル類（サリチル酸メチル）等を使用することができる。特に、アセト酢酸エステル類、β-ジメトン類を使用すると好適な結果が得られる。

アルミニウムキレート化合物は、例えば一般式



【式中、R₁₁は、炭素数1～20のアルキル基又はアルケニル基を示す。】

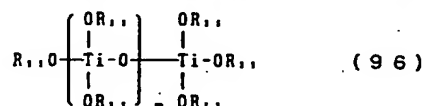
で表わされるアルミニウムアルコキシド類1モル

に対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常3モル以下程度のモル比で混合し、必要に応じて加熱することにより好適に調製することができる。

炭素数1～20のアルキル基としては、前記炭素数1～10のアルキル基に加えて、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、オクタデシル基等を、アルケニル基としては、ビニル、アリル基等をそれぞれ例示できる。

一般式(95)で表わされるアルミニウムアルコラート類としては、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*n*-プロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-*n*-ブトキシド、アルミニウムトリイソブトキシド、アルミニウムトリ-*sec*-ブトキシド、アルミニウムトリ-*tert*-ブトキシド等があり、特にアルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-*sec*-ブトキシド、アルミニウムトリ-*n*-ブトキシド等を使用するのが好ましい。

チタニウムキレート化合物は、例えば一般式



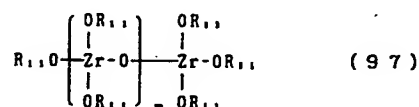
【式中、*m*は0～10の整数、R₁₁は前記と同じ意味を示す。】

で表わされるチタネート類中のTi 1モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常4モル以下程度のモル比で混合し、必要に応じて加熱することにより好適に調製することができる。

一般式(96)で表わされるチタネート類としては、*m*が1のものでは、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラ-*n*-ペンチルチタネート、テトラ-*n*-ヘキシルチタネート、テトライソオクチルチタネート、テトラ-*n*-ラウリルチタネート

等があり、特にテトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-tert-ブチルチタネート等を使用すると好適な結果を得る。また、mが1以上のものについては、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-tert-ブチルチタネートの2量体から11量体（一般式（96）におけるm=1~10）のものが好適な結果を与える。

ジルコニウムキレート化合物は、例えば一般式



〔式中、m及びR_{1,1}は前記と同じ意味を示す。〕

で表わされるジルコネート類中のZr 1モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常4モル以下程度のモル比で混合

コネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-tert-ブチルジルコネートの2量体から11量体（一般式（97）におけるm=1~10）のものが好適な結果を与える。また、これらジルコネート類同志が会合した構成単位を含んでいても良い。

而して、本発明における特に好ましいキレート化合物としては、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-プロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（イソプロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-ブチルアセトアセテート）アルミニウム、イソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（プロピオニルアセトナト）アルミニウム、ジイソプロポキシプロピオニルアセトナトアルミニウム、アセチルアセトナト・ビス（プロピオニルアセトナト）アルミ

し、必要に応じて加熱することにより好適に調製することができる。

一般式（97）で表わされるジルコネート類としては、テトラエチルジルコネート、テトラ-n-プロピルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-tert-ブチルジルコネート、テトラ-n-ペンチルジルコネート、テトラ-tert-ペンチルジルコネート、テトラ-tert-ヘキシルジルコネート、テトラ-n-ヘプチルジルコネート、テトラ-n-オクチルジルコネート、テトラ-n-ステアリルジルコネート等があり、特にテトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-プロピルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-tert-ブチルジルコネート等を使用すると好適な結果を得る。また、mが1以上のものについては、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-プロピルジル

ニウム、モノエチルアセトアセテートビス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタネート、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタネート、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタネート等のチタニウムキレート化合物；テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、テトラキス（n-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物を挙げることができる。

該アルミニウムキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物は、いずれか1種を用いても良いし、2種以上を適宜併用しても良い。架橋反応硬化剤の配合量は、前記重合体（A）の固型分100重量部に対して0.01~30重量部程度とするのが適当であ

る。この範囲より少ないと架橋硬化性が低下する傾向にあり、又この範囲より多いと硬化物中に残存して耐水性を低下させる傾向にあるので好ましくない。好ましい配合量は0.1～10重量部で、より好ましい配合量は1～5重量部である。

(2) ルイス酸

金属ハロゲン化合物又は金属にハロゲンと他の置換基を共有する化合物並びにこれらの化合物の錯塩を挙げることができる。具体的には、例えば $AlCl_3$ 、 $AlBF_4$ 、 AlF_3 、 $AlEtCl_2$ 、 $AlEt_2Cl$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiF_4 、 $ZrCl_4$ 、 $ZrBr_4$ 、 ZrF_4 、 $SnCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $SbCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 PCl_3 、 PCl_5 、 $GaCl_3$ 、 GaF_3 、 InF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot (OC_2H_5)_2$ 、 $BF_3 \cdot (OC_2H_5)_3$ 、 $BCl_3 \cdot (OC_2H_5)_3$ 、 $BF_3 \cdot NH_2C_2H_5$ 、 $BF_3 \cdot NH_2C_2H_4OH$ 、 $BF_3 \cdot NHCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $PF_5 \cdot S-(\bigcirc)$ 。

(3) プロトン酸

該プロトン酸としては、具体的には、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフロロ

メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、P-トルエンスルホン酸等の有機プロトン酸類；リン酸、亜リン酸ホスフィン酸、ホスホン酸、硫酸、過塩素酸等の無機プロトン酸類を挙げることができる。

(4) 金属アルコキシド

該金属アルコキシドとしては、具体的には、前記アルミニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド等のものが使用できる。

更に、上記以外にも鉄、カルシウム、バリウム等の金属類にアルコキシ基、好ましくはC₁₋₁₀アルコキシ基が結合した化合物を挙げることができる。これらの化合物は会合していてもかまわない。

(5) 有機金属化合物

該化合物としては、具体的には、例えばトリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等を挙げることができる。

(6) Si-O-A結合を有する化合物

該化合物としては、具体的には例えばケイ酸アルミニウムを挙げることができる。

クリヤー塗料2には必要に応じて下記のを配合することができる。

(1) 水酸基含有樹脂及び水酸基含有化合物

(2) カルボキシル基含有樹脂及びカルボキシル基含有化合物

(3) シラン基含有樹脂及びシラン基含有化合物

(4) エポキシ基含有樹脂及びエポキシ基含有化合物

(5) キレート化剤（貯蔵安定性が向上する効果を有する）

(6) 有機溶剤

(7) 顔料（透明性を阻害しない程度）

(8) 添加樹脂（CAB等）又は化合物

(9) ポリエポキシ化合物

顔料としては、例えば無機顔料、有機顔料等を配合できる。無機顔料としては、酸化物系（二酸化チタン、ベンガラ、酸化クロム等）、水酸化

物系（アルミナホワイト等）、硫酸塩系（沈降性硫酸バリウム等）、炭酸塩系（沈降性炭酸カルシウム系等）、硫酸塩系（クレール等）、炭素系（カーボンブラック等）、金属粉（アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛末等）が挙げられる。また有機顔料としては、アゾ系（レーキレッド、ファーストエロー等）、フタロシアニン系（フタロシアニンブルー等）を挙げることができる。

クリヤー塗料2は上記樹脂⑥もしくは混合樹脂⑥を基体樹脂として、これと上記硬化剤とを主成分とする透明塗膜を形成する塗料であり、有機溶剤および（又は）水中に分散もしくは溶解してなる。

本発明の塗膜形成法について説明する。本発明の意図するおもな被塗物は、自動車車体であるが、自動車車体の塗装は通常化成処理をした鋼板上に電着塗装を施したものであるか、または更にその上に中塗り塗装を施したものに、上塗り塗膜を形成する手順を取っている。

本発明の方法によれば、上記化成処理、電着塗装（電着塗料としては既知のカチオン電着塗料を使用できるが、その膜厚は平坦部で硬化塗膜に基いて20 μ 未満で、しかも単層塗膜を形成するものが特に適している。）、中塗り塗装等を施した被塗物の上に、まず前記の着色上塗り塗料組成物を通常スプレー塗装する。塗装機としては、通常のエアスプレーガン、エアスプレー方式静電塗装機、回転霧化式静電塗装機等を用いることができる。着色上塗り塗膜の膜厚は10～50 μ 程度（硬化後）が好ましい。該塗料を塗装後、数分間室温に放置するか、50～80℃位で数分間強制乾燥するか、又は加熱硬化後、クリアー塗料（1）を塗装する。塗装機は、前記着色上塗り塗料と同じ種類の塗装機の中から適宜選んで使用できる。クリアー塗膜（第1）の厚さは20～100 μ （硬化後）が好ましい。次いで、被塗物を60～170℃程度で10～90分間程度加熱硬化せしめることが好ましいが、未硬化であってもさしつかえない。加熱硬化条件は、着色上塗り

塗料、クリアー塗料（1）の塗料材質に依存する。

着色塗料とクリアー塗料（1）を塗装せしめた後、該クリアー塗膜（第1）の塗面にクリアー塗料（2）を塗装する。塗装機は、クリアー塗料（1）の塗装に使用できる塗装機の内適当なものを選んで使用できる。クリアー塗膜（第2）の膜厚は、10～80 μ 程度（硬化後）が好ましい。両クリアー塗膜間の良好な付着性を確保するために、必要に応じ、予め硬化させたクリアー塗膜（第1）の表面を#400～#1000位のサンドペーパーで軽く研磨しておくのが良い。クリアー塗料（2）を塗装後60～170℃程度で10～90分間程度加熱して硬化させることが好ましい。

（発明の効果）

本発明は、耐酸性と仕上り外観が特に優れた上塗り塗膜を提供する。

耐酸性、平滑性、耐スリキズ性などが要求される基材、例えば自動車車体、建築外装材等の塗装

に中でも自動車車体の上塗り仕上げに適用するのが好適である。

又、本発明の方法では、着色塗料およびクリアー塗料（1）をウェットオンウェットで2C1B方式で塗装し、硬化したクリアー塗膜（第1）の塗面にクリアー塗料（2）を塗装し、加熱してクリアー塗膜（第2）を形成する所謂3コート2ベーク方式が、チヂミなどの発生を防止するために好ましく、さらに、仕上り外観（平滑性、鮮映性、光沢など）や耐スリキズ性も良好であった。

以下に、本発明の実施例および比較例について説明する。なお、部および％はいずれも原則として重量に基づく。

1. 試料

①電着塗料：ED-1

エポキシ樹脂系カチオン電着塗料。

②中塗り塗料：S-1

IV-ガバークAM（関西ペイント㈱製、商品名、ポリエステル樹脂／メラミン樹脂

系）。

③メタリック塗料：M-1

マジクロン#1000ベースコート（関西ペイント㈱、商品名、アクリル樹脂／メラミン樹脂系シルバーメタリック）。

④クリアー塗料（1）：C-1

マジクロン#1000クリアー（関西ペイント㈱、商品名、アクリル樹脂／メラミン樹脂系）

⑤クリアー塗料（2）

C-2-1：

グリシジルメタクリレート	14.2部
n-ブチルメタクリレート	44.2
2-ヒドロキシエチルアクリレート	11.6
スチレン	30.0

よりなる分子量（ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによるピーク分子量、以下同様）20000のアクリル樹脂——キシロール50％溶液100部と

γ-メタクリロキシプロ ピルトリメトキシシラン	23.6部
n-ブチルメタアクリレート	46.4
スチレン	30.0

よりなる分子量20000のアクリル樹脂
——キシロール50%溶液100部とトリス
(アセチルアセトナト)アルミニウム1部を
混合し、さらにスワゾール#1000(コ
スモ石油、商品名)を加えて粘度24秒/
フォードカップ#4/20℃に調整した。

C-2-2:

3,4-エポキシシクロヘキシ ルメチルメタアクリレート	20.0部
シロキサンマクロモノマー	20.0
2-ヒドロキシエチル メタアクリレート	13.0
n-ブチルメタアクリレート	47.0

よりなる分子量7000のアクリル樹脂をト
ロール/酢酸イソブチル=1/1で60%溶
液に調整したもの100部とテトラキス(エ
チルアセトアセテート)ジルコニウム0.2
部、アセト酢酸エチル1部を混合し、次いで
C-2-1と同様に粘度を調整した。

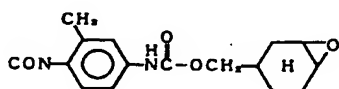
100部に末端メトキシ基のメチルフェニル
シリコン樹脂(分子量1000)5部、ア
セチルアセトン10部、微粒水酸化アルミ
ニウム20部を添加し、さらに、上記C-2-
1と同様に粘度調整した。

C-2-4:

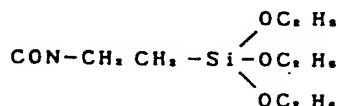
2-ヒドロキシエチル メタアクリレート	26.0部
アクリル酸	7.2
メチルメタアクリレート	66.8

よりなるアクリル樹脂(分子量40000)
に化合物Qを15部、化合物Rを10部付加
反応させた。——トロール50%溶液

化合物Q



化合物R



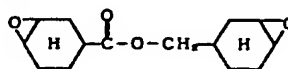
(1) シロキサンマクロモノマー:メチルト
リメトキシシラン/γ-メタクリロキ
シプロピルトリメトキシシラン=20
mol/1mol を加水分解縮合した分子量
7000のシロキサンマクロモノマー

C-2-3:

トリメチロールプロパン	40.95部
アジピン酸	87.6
ネオペンチルグリコール	73.5
無水フタル酸	44.4

よりなる酸価2.2のポリエステル(75%
キシロール溶液)1746部に無水コハク酸
131部を反応させた高酸価ポリエステル
313部に下記化合物Pを129部添加して
酸価6まで付加反応させた。

化合物P



この末端にエポキシ基を有するポリエステル

この溶液100部にトリス(アセチルアセ
ト)アルミニウムを1部添加し、さらに上
記C-2-1と同様に粘度調整した。

2. 実施例および比較例

表面をリン酸亜鉛処理した鋼板に電着塗料E-
1を電着塗装し、170℃で30分加熱硬化させ
(膜厚15μ)、次いで、中塗り塗料S-1をス
プレー塗装し、140℃で30分加熱硬化した
(膜厚40μ)。該中塗り塗面にメタリック塗料
M-1を硬化塗膜に基いて15~20μの厚さに
塗装し、室温で10分放置してからクリヤー塗料
(1)C-1を硬化塗膜に基いて35~40μに
なるようにスプレー塗装し、140℃で30分加
熱して両塗膜を硬化した。

次に、該クリヤー塗膜(第1)の塗面にクリ
ヤー塗料(2)を硬化塗膜に基いて10~15μ
の膜厚にスプレー塗装し、140℃で30分加熱
して硬化せしめて本発明が目的とする塗膜を形成
することができた。

第1表には、上記塗装工程に基いて形成された

塗膜の性能について示した。

① 鉛筆硬度：

塗膜表面を、三菱ユニ鉛筆の芯で押すように引っ掻いて、塗面に傷がつかない最高の芯の硬さ記号で表示。

② 耐キシロール性

キシロールを含ませたガーゼを指で押さえ、塗面を往復15回強く擦る。塗面の溶け具合、キズや膨潤の程度で良好(○)、著しく劣る(×)の間を○、○、◎、△、×の5段階で判定。

③ 鮮映性

写像性測定機 (IMAGE CLARITY METER: スガ試験機製) で測定。表中の数字はICM値で0~100%の範囲の値をとり、数値の大きい方が鮮映性が良く、ICM値が80以上であれば鮮映性が極めて優れていることを示す。

④ 付着性

素地に塗するよう塗面を縦横各1mm間隔に切り込みを入れ100個の碁盤目を作る。この上にセロハン粘着テープを貼付け急激に剥がした後の状

態を評価。

表示：ハガレのなかった目の数/100。

⑤ 耐衝撃性

デュボン式衝撃試験機を使用 (撃芯径1/2インチ、分銅0.5kg)。塗膜にワレを生じない最高の分銅落下高さで表示。

⑥ 耐酸性

40% H₂SO₄ に40℃、7時間浸漬後、取出して水洗して、塗面状態を評価した。全く異状なし(○)、著しいツヤビケ、侵され等の異状(×)の間で程度に応じて○、○、◎、△、×の5段階の判定をした。

⑦ 耐スリキズ性

染色物摩擦堅牢度試験機 (大栄化学精器製作所製) を用いる。磨き粉 (ダルマ・クレンザー) を水で固練りして塗面に置き、その上を試験機端子で押えて、0.70kg荷重をかけ20往復摩擦する。水洗後、スリキズの程度を○、○、◎、△、×の5段階法で評価した。

⑧ 耐水性

40℃×10日間浸漬した後塗面評価。

⑨ 耐候性

Qパネル社製促進耐候性試験機を用いたQUV促進バクロ試験による。

試験条件：紫外線照射 16H/60℃

水凝結 9H/50℃

を1サイクルとして3000時間 (125サイクル) 試験した後の塗膜を評価。

第 2 表

		実 施 例				比較例
		1	2	3	4	
クリアー塗料（2）		C-2-1	C-2-2	C-2-3	C-2-4	—
塗 膜 性 能	鉛 筆 硬 度	H	H	H	H	H
	耐キシロール性	○	○	○	○	△
	鮮 映 性	88	89	86	87	72
	付 着 性	100	100	100	100	100
	耐 衝 撃 性	30	30	30	30	30
	耐 酸 性	○	○	○	○	×
	耐スリキズ性	○	○	○	○	△
	耐 水 性	○	○	○	○	○
	耐 候 性	○	○	○	○	○